#### (12)特許協力条約に基づいて公開された国際出題

### (19) 世界知的所有権機関 国際事務局



# 

#### (43) 国際公開日 2003年2月6日(06.02.2003)

# PCT

### (10) 国際公開番号 WO 03/010241 A1

(51) 国際特許分類7:

ター内 Hiroshima (JP). (74) 代理人: 岡田 数彦 (OKADA, Kazuhiko); 〒102-0073 東

- (21) 国際出願番号:
- (22) 国際出願日:

2002 年7 月26 日 (26.07.2002)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

C09B 67/20, 5/62

PCT/JP02/07602

(30) 優先権データ:

特願2001-227694 2001年7月27日(27.07.2001)

- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 戸田工業 株式会社 (TODA KOGYO CORP.) [JP/JP]; 〒730-0847 広島県 広島市 中区舟入南四丁目 1番2号 Hiroshima (JP)、よこはまティーエルオー株式会社 (YOKOHAMA TLO COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒240-0041 神奈川県 横浜市 保土ヶ谷区東川島町 3 5-5 0 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者;および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 水口 仁 (MIZUGUCHI,Jin) [JP/JP]; 〒231-0824 神奈川県 横 浜市 中区本牧三ノ谷33-7 Kanagawa (JP). 志茂 伸 哉 (SHIMO,Nobuya) [JP/JP]; 〒739-0652 広島県 大竹

市 明治新開 1番 4 戸田工業株式会社 大竹創造セン

京都 千代田区 九段北一丁目10番1号 九段勧業ビ

- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AU, BA, BB, BG, BR, BZ, CA, CN, CO, CR, CU, CZ, DM, DZ, EC, EE, GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MA, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, OM, PH, PL, RO, SG, SI, SK, TN, TT, UA, US, UZ, VN, YU, ZA.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ 特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特 許(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

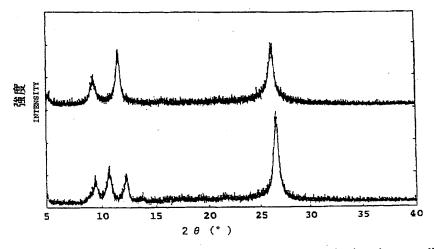
#### 添付公開書類:

#### 国際調査報告書

ル6階 Tokyo (JP).

2 文字コード及び他の略語については、 定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。

- (54) Title: BLACK PERYLENE PIGMENT AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME
- (54) 発明の名称: 黒色ペリレン系顔料およびその製造方法



(57) Abstract: A black perylene pigment obtained by burning at least one compound selected among diimide derivatives of perylenetetracarboxylic acid and diimide derivatives of perylenediiminodicarboxylic acid under vacuum or in an inert gas atmosphere at 200 to 600°C. It is excellent not only in blackness but in heat resistance and weatherability, has high resistance, and is highly safe.

#### (57) 要約:

ペリレンテトラカルボン酸のジイミド誘導体、ペリレンジイミノジカルボン酸の ジイミド誘導体から選択される少なくとも1種の化合物を真空中または不活性ガス 雰囲気下で200~600℃の温度で焼成して得られる黒色ペリレン系顔料は、 黒色度に優れると共に耐熱性や耐候性に優れ、高抵抗で且つ安全性が高い。

#### 明細書

黒色ペリレン系顔料およびその製造方法

#### 技術分野

本発明は、黒色ペリレン系顔料およびその製造方法に関し、詳しくは、黒色度および着色力が高く、耐熱性と耐候性が優れ、且つ、安全性および電気抵抗の高い黒色ペリレン系顔料およびその製造方法に関する。本発明に係る黒色ペリレン系顔料は、インキ、塗料、インクジェット用インキ、電子写真用トナー、ゴム・プラスチック用の着色顔料、液晶カラーフィルター用ブラックマトリックス顔料などとして有用である。

#### 背景技術

黒色顔料としては、従来、カーボンブラック、ペリレン系顔料等が使用されている。黒色顔料として最も広く使用されており、高い着色力を有するカーボンブラックは、黒色度、耐酸性および耐候性に優れているが、粒子サイズが非常に小さく、嵩密度が高いため、取り扱いが困難で作業性が悪い問題を有する。また、電気抵抗が低いため、液晶カラーフィルター用ブラックマトリックス材の様な高抵抗が要求される用途への適用が困難であり、更に発がん性多環縮合化合物を含有するため、安全性にも問題がある。

堅牢な顔料として広く知られているペリレン系顔料は、固体状態で赤ーすみれー茶ー黒色を呈するが、その色調は熱的に必ずしも安定なものではない(W.Herbst&K. Hunger: Industrial Organic Pigments VCH出版社467-480頁(翻訳:工業有機顔料))。

本発明の目的は、黒色度、耐熱性および耐候性に優れ、安全性の高い、且つ、 液晶カラーフィルター用ブラックマトリックス顔料として使用可能な黒色ペリレン系顔料を提供することにある。

# 図面の簡単な説明

図1は実施例1の黒色顔料のX線回折スペクトル図であり、図2は実施例1の 黒色顔料の光吸収スペクトル図である。

# 発明の開示

本発明の前記の目的は、有機顔料の分野では使われることがなかった焼成技術を使用し、且つ、特定の温度で特定のペリレン系顔料を焼成して得られた黒色ペリレン系顔料によって達成される。

本発明の要旨は、下記の式 (I) ~ (III) で示される化合物の群から選択される1種の化合物を真空中または不活性ガス雰囲気下で200~600℃の温度で焼成して得られることを特徴とする黒色ペリレン系顔料に存する。

$$\mathbb{R}^{1} - \mathbb{N} \longrightarrow \mathbb{N} - \mathbb{R}^{2}$$
 (I)

$$\mathbb{R}^{3} \underbrace{\qquad \qquad }_{\mathbb{N}} \mathbb{R}^{4}$$

$$\mathbb{R}^{3} \underbrace{\mathbb{N}}^{\mathbb{N}} \mathbb{R}^{4}$$
(III)

(式中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は同一で、それぞれ同一で、それぞれブチル基、フェニルエチル基、メトキシエチル基、4ーメトキシフェニルメチル基を示し、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は同一または異なっていてもよく、それぞれフェニレン基、アルキルフェニレン基、アルコキシフェニレン基、ヒドロキシフェニレン基、ハロゲン化フェニレン基、ピリジンジイル基、アルキルピリジンジイル基、アルコキシピリジンジイル基、ハロゲン化ピリジンジイル基およびナフタレンジイル基を示し、それぞれ芳香族環の隣接した位置で結合している。)

本発明の別の要旨は、前記の式(I)~(III)で示される化合物の群から選択される1種の化合物を真空中または不活性ガス雰囲気下で200~600℃の温度で焼成することを特徴とする黒色ペリレン系顔料の製造方法に存する。

以下、本発明を説明する。本発明に係る黒色ペリレン系顔料は、式(I)~(III)で示される化合物の群から選択される 1 種の化合物を真空中または不活性ガス雰囲気下で 200~600℃の温度で焼成することにより得られる。焼成することにより得られた黒色ペリレン系顔料は、熱的に安定であり、且つ、その分子配列が変化している。黒色ペリレン系顔料の熱的安定性は、200℃のオーブン中で 1 時間加熱処理した顔料と未加熱処理の顔料との色相を測定し、色差( $\Delta$ E)が 0. 3 以下であることによって確認することが出来る。また、その分子配列の変化は、焼成処理した顔料の X 線回折が未焼成処理の顔料の X 線回折と異なる回折パターンを有することによって確認することが出来る。

式(I)で示される化合物の $R^1$ および $R^2$ としては、ブチル基、フェニルエチル基、メトキシエチル基、4-メトキシフェニルメチル基が挙げられる。

式 (II) で示される化合物および式 (III) で示される化合物の好適な $R^3$ および  $R^4$ は、フェニレン基、3-メトキシフェニレン基、4-メトキシフェニレン基、 4-エトキシフェニレン基、炭素数1-3アルキルフェニレン基、ヒドロキシフェニレン基、4, 6-ジメチルフェニレン基、3, 5-ジメチルフェニレン基、3-クロロフェニレン基、4-クロロフェニレン基、5-クロロフェニレン基、3-ブロモフェニレン基、4-ブロモフェニレン基、5-ブロモフェニレン基、3-フルオロフェニレン基、4-フルオロフェニレン基、5-フルオロフェニレン基、3-フルオロフェニレン基、5-フルオロフェニレ

ン基、2,3-ピリジンジイル基、3,4-ピリジンジイル基、4-メチル-2,3-ピリジンジイル基、5-メチル-2,3-ピリジンジイル基、6-メチル-2,3-ピリジンジイル基、5-メチル-3,4ピリジンジイル基、4-メトキシ-2,3-ピリジンジイル基、4-クロロ-2,3-ピリジンジイル基およびナフタレンジイル基が挙げられる。

より好適な $R^3$ および $R^4$ は、フェニレン基、2, 3-ピリジンジイル基、<math>3, 4-ピリジンジイル基が挙げられる。

次に、本発明の黒色ペリレン系顔料の製造方法について説明する。式(I)~(III)で示される化合物の群から選択される 1 種の化合物を真空中または不活性ガス雰囲気下、通常 2 00~600℃、好ましくは 4 50~550℃の温度において、通常 0.5~2時間、好ましくは 1~2時間焼成する。使用する不活性ガスは、ヘリウム、アルゴン等が挙げられる。得られた焼成物を磨砕処理などの通常の仕上げ処理をしてペリレン系微細顔料を得る。

上記のペリレン系微細顔料は、前記の様に、ペリレン誘導体を焼成することにより得られたものであり、200~600℃の温度で焼成することにより、黒色度が増加したものである。斯かる焼成により黒色度が増加した理由は次の様に推定される。すなわち、励起分子間の共鳴相互作用に基づく色の変化に関する「有機顔料とその電子構造」(水口 仁著、日本画像学会誌37巻、256-257頁、1998年)によれば、分子配列の変化に応じて励起分子間の共鳴相互作用が変化することにより、吸収バンドの位置や強度が大きく変化する。従って、上記温度の焼成によってペリレン系微細顔料の分子配列が変化した結果、励起分子間の共鳴相互作用が変化して可視域全域を覆う吸収バンドが出現し、黒色度が増加したものと推定される。

上述の様にして得られた黒色ペリレン系顔料は、黒色度に優れ、耐熱性や耐候性に優れ、電気抵抗の高い且つ安全性の高い黒色顔料であるので、インキ用、塗料用、インクジェット用インキ用、電子写真用トナー用、ゴム・プラスチックの着色用、ブラックマトリックス用の顔料として有用である。

## 発明を実施するための最良の形態

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

# (1) 黒色度:

黒色ペリレン系顔料の黒色度は、可視光領域における吸収帯の最小値と最大値の比で示す(図-2の例を参照)。比の値が 0.5 5以上の場合は、黒色度の高い黒色顔料である。比の値は 0.6 5以上、更に好ましくは 0.7 5以上が好ましい。試料の可視光吸収スペクトルは、分光光度「UV-2400PC」(島津製作所(株)製)で測定し、吸収帯の最小値と最大値を求めた。尚、可視光吸収スペクトルの測定用試料は、黒色ペリレン系顔料 0.1 gとひまし油 0.5 m 1 との混合物をフーバーマーラーでペースト状とし、得られたペーストにクリヤラッカー4.5 gを加え混練して塗料化し、1 m i 1 のアプリケーターを使用して OHPシート上に作製した。

#### (2) 着色力:

黒色ペリレン系顔料の着色力、耐候性および耐熱性の評価は、CIE空間(国際照明委員会(Commission Internationale de l'Eclairage) 1976 均等知覚色空間)に従った色度値L\*、a\*、b\*を使用して行った。着色力は、分光色彩計カラーガイド(BYK-Gardner GmbH製)を使用して試料のL\*値を測定し、得られたL\*値から式:Y(%) =  $L^{*2}/100$  で表される視感反射率Y値を求めた。得られた視感反射率Y値より、JIS-Z-8721付表 -2 を使用してマンセルバリューVを求めた。

測定用試料の着色力(TS(%))は、得られた標準試料のマンセルバリュー (VA) および測定用試料のマンセルバリュー (VB) の値から、式:TS (%) =  $\{1-(VB-VA)\}\times 100$  を使用して求めた。

測定用試料は、黒色ペリレン系顔料 0.5 g、酸化チタン1.5 gおよびひまし油 0.5 m l との混合物をフーバーマーラーでペースト状とし、得られたペーストにクリヤラッカー 4.5 gを加え混練して塗料化し、6 m i l のアプリケータを使用してキャストコート紙上に塗布して得た。標準試料は、比較例 1 の、黒色ペ

6

リレン系顔料 0.5 g、酸化チタン1.5 gおよびひまし油 0.5 m l との混合物をフーバーマーラーでペースト状とし、得られたペーストにクリヤラッカー 4.5 gを加え混練して塗料化し、6 m i l のアプリケータを使用してキャストコート紙上に塗布して得た。

# (3) 耐候性:

黒色ペリレン系顔料粉末を、超高圧水銀灯(500W、ウシオ電機(株)製)下約10cmで8時間照射処理した。この様に照射処理した黒色ペリレン系顔料粉末と未照射処理の黒色ペリレン系顔料粉末を使用し、下記の方法で作製した測定用試料の色度値 $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ を測定し、得られた色度値の値から式1で表される色差( $\Delta E$ )で示した。色差( $\Delta E$ )が、0.3以下の場合は、焼成処理前後で色相の変化がなく、耐侯性に優れた黒色ペリレン系顔料である。

$$\Delta E = \sqrt{(L_s^* - L^*)^2 + (a_s^* - a^*)^2 + (b_s^* - b^*)^2}$$

式中、 $L_s^*$ 、 $a_s^*$ 、 $b_s^*$ は未加熱処理の黒色ペリレン系顔料の色相であり、 $L_s^*$ 、 $a_s^*$ 、 $b_s^*$ は加熱処理された黒色ペリレン系顔料の色相である。

測定用試料は、黒色ペリレン系顔料 0.5 gとひまし油 0.5 mlとの混合物をフーバーマーラーでペースト状とし、得られたペーストにクリヤラッカー 4.5 gを加え混練して塗料化し、6 mil のアプリケータを使用してキャストコート紙上に塗布して得た。

## (4) 耐熱性:

黒色ペリレン系顔料の耐熱性は、200℃のオーブン中で1時間加熱処理した 黒色ペリレン系顔料と未加熱処理の黒色ペリレン系顔料との色相を測定し、耐候性 と同様に色差(△E)によって評価した。

#### (5) 電気抵抗:

黒色ペリレン系顔料の電気抵抗を体積固有抵抗値で示す。先ず、黒色ペリレン系顔料 0.5g を秤量し、 $140 kg/cm^2$  の圧力で成形し、テフロン製ホルダで外部から完全に隔離したステンレス電極の間に、得られた試料を取り付けた。ホイーストンブリッジ(TYPE2768、横河電機(株)製)を使用して当該試

料に15 Vの電圧を印可して抵抗値(R)を測定した。測定後、試料の電極面積  $(A c m^2)$  と厚み(t c m)を測定し、体積固有抵抗値(X ( $\Omega \cdot c m$ ))を式:X = R / (A / t) より求めた。

#### 実施例1

式(I)において、 $R^1$ および $R^2$ がブチル基である化合物を円筒状加熱調整炉中でアルゴンガス雰囲気下で 500 Cの温度、1 時間加熱処理した。生成物をボールミルで粉砕して黒色顔料を得た。

生成物のX線回折スペクトルを測定した結果、図1に示される様に出発物質の化合物の回折スペクトル(図1の下段のスペクトル)とは異なる回折スペクトル(図1の上段のスペクトル)が得られた。これにより生成物の分子配列が変化していることが確認された。また、生成物の光吸収スペクトルを測定した結果、図2に示される様に出発物質として使用した顔料の吸収スペクトル(点線のスペクトル)と比較し、より一層広く可視光領域を覆うブロードな吸収をもつスペクトル(実線のスペクトル)が得られた。

更に、得られた黒色顔料を200℃で1時間加熱処理をした結果、色差(△E)が0.3以下で、何ら変質も見られなかった。超高圧水銀灯で8時間照射した結果、照射前と照射後で色相の変化が見られなかった。その結果、耐熱性および耐候性に優れていることが確認された。製造条件を表1に、得られた黒色顔料の諸特性を表2に示す。

#### 実施例2

実施例1において、式(II)のR<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>がフェニレン基である化合物に変えた 以外は、実施例1と同様にして黒色顔料を製造した。製造条件を表1に、得られた 黒色顔料の諸特性を表2に示す。X線回折スペクトルを測定した結果、出発物質の 回折スペクトルとは異なる回折スペクトルが得られた。これにより得られた黒色 顔料の分子配列が変化していることが確認された。。また、耐熱性を調べた結果 、熱的安定な黒色顔料が得られたことが確認された。

#### 比較例1

式(I)においてR¹、R²がブチル基である化合物を200℃のオーブン中で1

時間加熱処理し、未加熱処理の黒色ペリレン系顔料との色相を測定し色差( $\triangle E$ )を調べた結果、 $\triangle E=1$ . 9と熱的不安定であった。

表1

|      |           | #11 24 - A1                |       |      |
|------|-----------|----------------------------|-------|------|
| 実施例  |           | 製造条件                       |       |      |
|      |           |                            | 焼成条件  | 条件   |
| ,    |           |                            | 温度(℃) | 雰囲気  |
| 実施例1 | 式(I)の化合物  | R 'およびR <sup>2</sup> :ブチル基 | 500   | アルゴン |
| 実施例2 | 式(II)の化合物 | R³およびR⁴:フェニレン基             | 200   | くたれる |
| 比較例1 | 式(I)の化合物  | R 1およびR2:ブチル基              | 1     | -    |

表 2

|       |  |     | 14 44 42      |          |         |
|-------|--|-----|---------------|----------|---------|
| 実施例   |  |     | 話特性           |          |         |
|       | 黒色度                                    | 着色力 | 体積固有抵抗値(0.0m) | 耐候性 (人耳) | 耐熱性(△E) |
|       | (OD <sub>min</sub> /OD <sub>max)</sub> | (%) | (36 - C III)  |          |         |
| 実施例 1 | 0.57                                   | 105 | 10"           | <0.3     | <0.3    |
| 実施例2  | 0.75                                   | 113 | 1011          | <0.3     | <0.3    |
| 比較例 1 | 0.57                                   | 102 | 1011          | 1.3      | 1.9     |
|       |  |     |               |          |         |

# 産業上の利用可能性

以上説明した本発明によれば、黒色ペリレン系顔料は、加熱処理によって分子がより安定相に再配列した顔料で、黒色度に優れ、耐熱性や耐候性に優れ、電気抵抗の高い且つ安全性の高い黒色顔料である。それ故、インキ用、塗料用、インクジェット用インキ用、電子写真用トナー用、ゴム・プラスチック用、ブラックマトリックス用の顔料としで有用である。

本発明の黒色ペリレン系顔料は、熱的に極めて安定であり、色の変化も皆無である。更に近赤外ならびに赤外部には吸収帯を有さないため、黒色ペリレン系顔料を含有する塗膜の近赤外・赤外領域の反射が極めて高い特長を有する。特に、黒色ペリレン系顔料を含有するポリ塩化ビニル、ポリエチレン塗膜は、日光に照射しても温度上昇が抑制され、その塗膜寿命が延びる。

12

# 請求の範囲

1. 下記の式  $(I) \sim (III)$  で示される化合物の群から選択される 1 種の化合物 を真空中または不活性ガス雰囲気下で 2 0 0  $\sim$  6 0 0  $\mathbb C$  の温度で焼成して得られることを特徴とする黒色ペリレン系顔料。

$$\mathbb{R}^{1} \mathbb{N} \mathbb{R}^{2}$$
 (I)

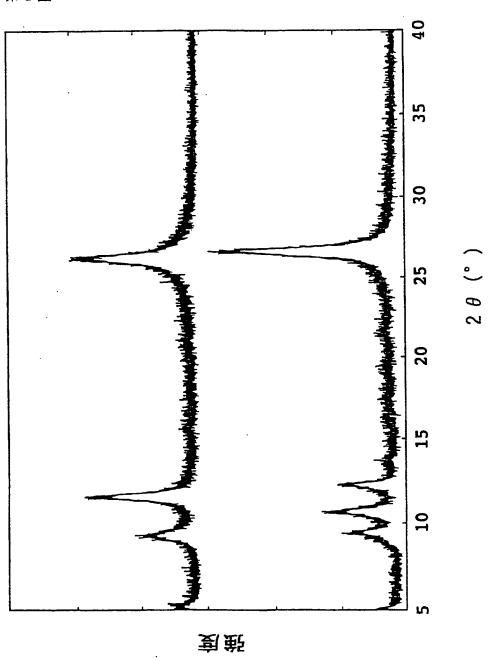
$$\mathbb{R}^{3} \underbrace{\hspace{1cm}}^{N} \mathbb{R}^{4} \tag{II}$$

$$\mathbb{R}^{3} \underbrace{\hspace{1cm}}^{N} \mathbb{R}^{4}$$
 (III)

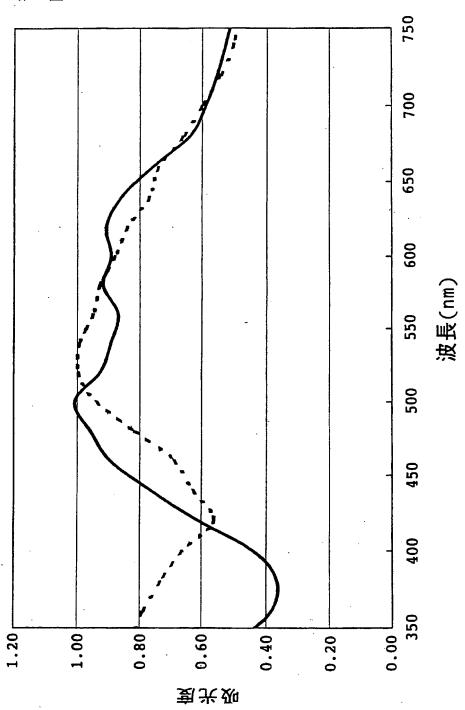
(式中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は同一で、それぞれブチル基、フェニルエチル基、メトキシエチル基、4ーメトキシフェニルメチル基を示し、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は同一または異なっていてもよく、それぞれフェニレン基、アルキルフェニレン基、アルコキシフェニレン基、ヒドロキシフェニレン基、ハロゲン化フェニレン基、ピリジンジイル基、アルキルピリジンジイル基、アルコキシピリジンジイル基、ハロゲン化ピリジンジイル基はびナフタレンジイル基を示し、それぞれ芳香族環の隣接した位置で結合している。)

2. 式(I)~(III)で示される化合物の群から選択される1種の化合物を真空中または不活性ガス雰囲気下で200~600  $\mathbb C$ の温度で焼成することを特徴とする黒色ペリレン系顔料の製造方法。





第2図



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP02/07602

| A. CLASSII<br>Int.C   | FICATION OF SUBJECT MATTER 17 C09B67/20, 5/62  |  |   | 3                     |
|---|--|--|---|-----------------------|
| According to  | International Patent Classification (IPC) or to both national  | al classification a  | nd IPC  | -                     |
| D EIEI DS   | SEARCHED   |  |   |                       |
| Minimum doo   | cumentation searched (classification system followed by cl   | assification symb  | ools)   |                       |
| Documentation   | on searched other than minimum documentation to the ext  | ent that such doc  | uments are included in  | n the fields searched |
| Electronic da<br>CAPLU  | ata base consulted during the international search (name of US (STN), REGISTRY (STN)   | data base and, w   | here practicable, sear  | ch terms used)        |
| C. DOCUM  | MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT  |  |   | Relevant to claim No. |
| Category*   | Citation of document, with indication, where appro   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the following purpose   |   |                       |
| Y   | JP 62-223272 A (Dainippon Ink Inc.),<br>01 October, 1987 (01.10.87),<br>Claims; page 2, lower left columitation of the column of the c | And Chemicals, 1,2   |   |                       |
| Y   | EP 209403 A2 (Research Develop 21 January, 1987 (21.01.87), Claims 1, 5; pages 1 to 4 & JP 62-106833 A & US & US & US  | 4913865 A  |   |                       |
|   | f Paul C   | See natent   | family annex.   |                       |
| Special categories of cited documents:  "A" Special categories of cited documents:  "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  "E" earlier document but published on or after the international filing date  "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed |  | "T" later docum priority date understand document of considered step when to document of considered combined of combination document of combination document of document of the combination document o | priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art document member of the same patent family |                       |
| Date of the   | the priority date claimed e actual completion of the international search September, 2002 (26.09.02)   | 29 Oc  | of the international s<br>tober, 2002   | (29.10.02)            |
| Name and<br>Jap   | I mailing address of the ISA/<br>Danese Patent Office  | Authorized off   |   | •                     |
| Facsimile   | . No.  | Telephone No.  |   |                       |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/07602

| ategory* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No |
|----------|--|----------------------|
| Y        | US 3554776 A (Allied Chemical Corp.), 12 January, 1971 (12.01.71), Claims & JP 45-33552 B1 & FR 1594815 A & US 3554776 A & GB 1222387 A & DE 1810817 B & CH 520178 A & CA 912027 A | 1,2                  |
|          |  |                      |
|          |  |                      |
|          |  |                      |
|          |  |                      |
|          |  |                      |
|          |  |                      |
|          |  |                      |
|          |  |                      |
|          |  |                      |
|          |  |                      |
|          |  |                      |
|          |  |                      |
|          |  |                      |
|          |  |                      |

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)

4H | 9547

:印

特許庁審査官(権限のある職員)

預見 武志

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP) 郵便番号100-8915

26.09.02

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP02/07602

| C (続き)<br>引用文献の | 関連すると認められる文献  | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| カテゴリー*          | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示<br>&JP 45-33552 B1 &FR 1594815 A &US 3554776 A &GB 1222387 A<br>&DE 1810817 B &CH 520178 A &CA 912027 A | 詞外の吸血の場合         |
| ·               |   |                  |
|                 |   |                  |
|                 |   |                  |
|                 |   |                  |
|                 |   |                  |
|                 |   |                  |
|                 |   |                  |
|                 |   |                  |
|                 |   |                  |
|                 |   |                  |

This page plant worth